

На правах рукописи



ДОЛБИЛОВ Михаил Александрович

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРО- И НАНОДОМЕННЫХ
СТРУКТУР В МОНОКРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ
С ПОВЕРХНОСТНЫМ СЛОЕМ, МОДИФИЦИРОВАННЫМ
МЕТОДОМ ПРОТОННОГО ОБМЕНА**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2011

Работа выполнена на кафедре компьютерной физики и в лаборатории сегнето-электриков отдела оптоэлектроники и полупроводниковой техники НИИ физики и прикладной математики Института естественных наук ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», Екатеринбург.

Научные руководители –	доктор физико-математических наук, профессор Шур Владимир Яковлевич
Официальные оппоненты –	доктор физико-математических наук, профессор Волынцев Анатолий Борисович
	доктор физико-математических наук, профессор Москвин Александр Сергеевич
Ведущая организация –	ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”», Москва

Защита состоится 15 декабря 2011 г. в 13 часов на заседании диссертационного совета Д 212.286.01 по защите докторских и кандидатских диссертаций при ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» (620000, Екатеринбург, пр. Ленина 51, комн. 248).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», Екатеринбург.

Автореферат разослан «15» ноября 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор физ.-мат. наук



Н.В. Кудреватых

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Исследование влияния поверхностных диэлектрических слоев на кинетику переключения поляризации имеет важное фундаментальное и прикладное значение. Изучение кинетики доменов в присутствии искусственных диэлектрических слоев важно для выяснения роли естественного поверхностного слоя в наблюдаемых закономерностях динамики доменов. С практической стороны, использование слоев с контролируемыми свойствами открывает дополнительные возможности для управления кинетикой и геометрией доменной структуры и разработки новых методов построения различных акустических, нелинейно-оптических и электрооптических устройств с помощью доменной инженерии.

Наличие естественного поверхностного диэлектрического слоя (зазора) в сегнетоэлектриках имеет принципиальное значение для объяснения многих явлений, происходящих при переключении поляризации. Это относится как к искусственным поверхностным слоям, так и к естественному диэлектрическому зазору, существование которого подтверждено экспериментально. Вместе с тем, прямое исследование свойств естественного диэлектрического зазора и его изменение представляет собой сложную экспериментальную задачу. Более привлекательным представляется создание искусственных поверхностных слоев с контролируемыми характеристиками с последующим систематическим исследованием влияния параметров слоя на кинетику доменной структуры.

Чрезвычайно важным с фундаментальной и прикладной точек зрения является исследование кинетики формирования нанодоменных структур и роли нанодоменов в формировании микро- и макро-доменной структуры. Особый интерес представляет изучение формирования квазирегулярных нанодоменных структур и эффектов самоорганизации при сильнонеравновесных условиях переключения поляризации в присутствии поверхностного диэлектрического слоя. Детальное исследование этих эффектов с использованием поверхностных слоев с контролируемой толщиной позволит существенно развить методы доменной инженерии, используемые для создания регулярных микро- и нанодоменных структур с контролируемой геометрией.

Целью работы является экспериментальное исследование формирования микро- и нанодоменных структур в неравновесных условиях, обусловленных неэффективным экранированием деполяризующих полей, реализуемых при переключении поляризации в монокристаллах ниобата лития с поверхностным слоем, модифицированным методом протонного обмена.

Для реализации поставленной цели были сформулированы следующие основные задачи:

1. Экспериментально и методами компьютерного моделирования изучить особенности скачкообразного и безостановочного бокового движения доменной стенки.
2. Провести классификацию нанодоменных структур, образующихся вблизи движущейся доменной стенки, и исследовать отдельные стадии их формирования.
3. Исследовать процесс потери устойчивости формы доменной стенки при переключении и выявить роль нанодоменов.
4. Исследовать формирование структур остаточных доменов при слиянии растущих доменов и выявить их роль при циклическом переключении поляризации.

5. Выявить основные стадии формирования самоорганизованных нанодоменных ансамблей и их зависимость от величины приложенного поля.
6. Исследовать форму образующихся изолированных доменов и ее изменение при переключении в растущем поле.

Объекты исследования.

В качестве объекта исследования в данной работе был выбран ниобат лития LiNbO_3 (LN), различные модификации которого на сегодняшний день являются наиболее востребованными материалами для построения большого класса устройств нелинейной оптики, в том числе с использованием подходов доменной инженерии. В работе исследовался LN конгруэнтного состава (CLN). В качестве методики модификации поверхностного слоя LN использовалась классическая техника создания волноводов – протонный обмен (PE), который позволяет создавать на поверхности диэлектрические слои с хорошо контролируемыми параметрами (глубиной, формой профиля и поверхностной проводимостью). Сочетание важного для применений материала и разработанной методики модификации поверхности степени обуславливает актуальность проводимых исследований.

Научная новизна работы заключается в комплексном систематическом исследовании процесса формирования самоорганизованных микро- и нанодоменных структур при переключении поляризации монокристаллов ниобата лития с поверхностным слоем, модифицированным методом протонного обмена.

- Механизм скачкообразного движения доменной стенки в ниобате лития, обусловленный запаздыванием экранирования деполяризующих полей и взаимодействия движущейся стенки с центрами пиннинга.
- Обнаружение формирования областей с изолированными нанодоменами впереди движущейся доменной стенки, приводящего к ее безостановочному движению.
- Три типа нанодоменных структур: узкие доменные лучи «стримеры», самоподобные структуры и остаточные домены.
- Механизм потери устойчивости формы доменной стенки и формирования пальцеобразной структуры.
- Механизм формирования остаточных доменов при слиянии доменных стенок и их определяющая роль при циклическом переключении поляризации.
- Основные типы самоорганизованных нанодоменных ансамблей для различных поверхностных слоев.
- Генерация ступеней на доменных стенках в объеме кристалла.
- Полевая зависимость формы образующихся доменов и изменение формы при переключении в растущем поле.

Практическая значимость. Полученные результаты открывают возможности для локального изменения процессов формирования микро- и нанодоменных структур за счет пространственно неоднородной модификации поверхностного слоя сегнетоэлектрика. Они создают фундаментальные основы для развития новых методов доменной инженерии, связанных с созданием самоорганизованных субмикронных доменных структур в монокристаллах ниобата лития для нового поколения устройств нелинейной оптики.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением современного и надежного аттестованного оборудования, надежной статистикой проведенных экспериментов, применением современных и независимых методов обработки данных, согласием с экспериментальными результатами других авторов и непротиворечивостью известным физическим моделям. Достоверность проведенных расчетов подтверждается обоснованностью принятых допущений, согласованностью с экспериментальными данными и другими результатами.

Основные положения и результаты, выносимые на защиту:

1. Механизм скачкообразного движения доменной стенки в ниобате лития, обусловленный запаздыванием экранирования деполяризующих полей.
2. Формирование областей с изолированными нанодоменами впереди движущейся доменной стенки.
3. Формирование трех типов нанодоменных структур: узких доменных лучей «стримеров», самоподобных структур и остаточных доменов.
4. Роль нанодоменов при потере устойчивости формы доменной стенки и формировании пальцеобразной структуры.
5. Механизм формирования остаточных доменов при слиянии доменных стенок.
6. Основные типы самоорганизованных нанодоменных ансамблей для различных поверхностных слоев и генерация ступеней на доменных стенках в объеме.
7. Зависимость формы образующихся доменов от величины приложенного поля и изменение формы доменов в растущем поле.

Апробация работы. Основные результаты были представлены на 32 российских и международных конференциях и симпозиумах, в том числе на 12^{ом}, 13^{ом} Международном симпозиуме «Нанозлектроника» (25-29.03.2005, 16-20.03.2009 Нижний Новгород), 17^{ой}, 18^{ой}, 19^{ой} Всероссийских конференциях по физике сегнетоэлектриков (27.06-1.07.2005, Пенза; 12-14.06.2008, Санкт-Петербург; 20-23.06.2011, Москва), 11th, 12th International Meetings on Ferroelectricity (5-9.09.2005, Foz do Iguacu-Puerto Iguazu, Brazil-Argentina; 23-27.08.2009 Xi'an, China), 1st, 2nd, 3rd International Symposiums "Micro- and Nano-scale Domain Structuring in Ferroelectrics" (15-19.11.2005, 22-27.08.2007, 13-18.09.2009, Екатеринбург), 8th, 9th, 10th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposiums on Ferroelectricity (15-19.05.2006, Tsukuba, Japan; 15-19.06.2008, Vilnius, Lithuania; 20-24.06.2010, Yokohama, Japan), 9th, 10th International Symposiums on Ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures (26-30.06.2006, Dresden, Germany; 20-24.09.2010, Prague, Czech Republic), 8th European Conference on Applications of Polar Dielectrics (4-8.09.2006, Metz, France), 5th, 6th International Seminars on Ferroelastic Physics (10-13.09.2006, 22-25.09.2009, Воронеж), 19th International Symposium on Integrated Ferroelectrics (8-12.05.2007, Bordeaux, France), 11th, 12th European Meeting on Ferroelectricity (3-7.09.2007, Bled, Slovenia; 26.06-2.07.2011 Bordeaux, France), 6^{ой}, 7^{ой} Всероссийской школе-конференции «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)» (14-20.10.2007, 28.09-2.10.2009, Воронеж), 9th European Conference on Applications of Polar Dielectrics (25-29.08.2008, Roma, Italy), Конференции по итогам XII Областного конкурса студенческих НИР «Научный олимп», (10.10.2008, Екатеринбург), 3^{ей} Всероссийской конференции «НАНО-2009» (20-24.04.2009, Ека-

теринбург), 10^{ой} Всероссийской молодежной школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества (9-15.11.2009, Екатеринбург), Международных форумах по нанотехнологиям «Rusnanotech-2009» и -2010 (6-8.10.2009, 1-3.11.2010, Москва), 7^{ой} Курчатовской молодёжной научной школе (10-12.11.2009, Москва), 10^{ой} Всероссийской молодежной школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества (9-15.11.2009, Екатеринбург), 3^{ей} Всероссийской конференции «Физические и физико-химические основы ионной имплантации» (26-29.10.2010, Нижний Новгород), 20th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics and the International Symposium on PFM& Nanoscale Phenomena in Polar Materials (24-27.07.2011 Vancouver, Canada).

Публикации и личный вклад автора. Основные результаты исследований опубликованы в 68 печатных работах, из них 10 статей в российских и зарубежных реферируемых печатных изданиях и 58 тезисов Всероссийских и международных конференций. Диссертационная работа выполнена в лаборатории сегнетоэлектриков отдела оптоэлектроники и полупроводниковой техники НИИ ФПМ Института естественных наук Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н.Ельцина в рамках исследований, проводимых при частичной поддержке грантов РФФИ (гр. 10-02-96042-р-урал-а, гр. 10-02-00627-а), Федерального Агентства по образованию, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России 2009-2013» (гос. контракты П870, П2127), Федерального Агентства по науке и инновациям (гос. контракты №. 02.740.110171, 02.552.11.7069), гранта УрФУ для молодых ученых, а также стипендий Президента РФ (2009/10, 2010/11 уч. гг.), Правительства РФ (2007/08 уч. г.), Губернатора Свердловской области (2009/10 уч. г.).

Представленное в работе самоорганизованное формирование нанодоменных структур в ниобате лития с модифицированным поверхностным слоем было представлено секцией совета РАН по физике сегнетоэлектриков и диэлектриков для включения в список важнейших достижений РАН в 2009 г., и отмечено на 6^{ой} Всероссийской конференции-школе «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении», Воронеж, 2008 г. и в конкурсе на 9^{ой} Всероссийской выставке научно-технического творчества молодежи, Москва, 2009 г.

Все основные результаты работы были получены лично автором или при его активном участии. Выбор направления исследований, формулировка задач и обсуждение результатов проводились совместно с научным руководителем профессором В.Я. Шуром и с.н.с. Е.В. Шишкиной. Эксперименты по исследованию кинетики доменной структуры, анализ и обработка результатов проводились автором лично. Доменные структуры исследовались с помощью сканирующего зондового микроскопа совместно с Е.И. Шишкиным и А.В. Иевлевым. Изучение объемных доменных структур с помощью сканирующей лазерной конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния проводилось вместе с П.С. Зеленовским и М.С. Небогатиковым. Компьютерное моделирование кинетики доменов проводилось совместно с Е.В. Шишкиной и А.И. Лобовым. Соавторы публикаций М.Р. De Micheli, Р. Baldi и S. Tascu (Университет Ниццы-Софии-Антиполис, Франция) предоставили образцы CLN-PE.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем работы составляет 160 страниц, включая 99 рисунка, 2 таблицы, список условных обозначений и библиографию из 95 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы основные цели и задачи работы, определен объект исследований, показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Кратко изложены основные научные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об апробации работы, личном вкладе автора, структуре и объеме диссертации.

Первая глава является обзорной. В ней изложены современные представления о кинетике доменной структуры (ДС) как аналоге фазового перехода первого рода. Особое внимание уделено эволюции ДС в сильнонеравновесных условиях переключения поляризации. Описаны основные физические свойства монокристаллов конгруэнтного ниобата лития LiNbO_3 (CLN). Представлены экспериментальные методы исследования ДС.

Принято считать, что эволюция ДС при переключении поляризации происходит за счет зародышеобразования, вероятность которого определяется локальной величиной макроскопического электрического поля E_s , усредненного по объему зародыша [1]. Это поле является суперпозицией внешнего поля E_{ex} , деполяризующего поля E_{dep} и полей внешнего E_{scr} и объемного E_b экранирования. Существование поверхностного диэлектрического слоя приводит к тому, что быстрое внешнее экранирование не может полностью скомпенсировать E_{dep} и в объеме существует остаточное деполяризующее поле E_{rd} [2]. Медленные процессы объемного экранирования компенсируют E_{rd} и стабилизируют ДС. Изменение ДС при переключении поляризации происходит за счет появления новых доменов (3D зародышеобразование) и роста существующих доменов путем образования ступенек (2D зародышеобразование) на доменных стенках и их роста (1D зародышеобразование). Полевая зависимость вероятности зародышеобразования имеет вид $p_i \sim \exp(-E_{thi}/E_s)$, где E_{thi} пороговое поле зародышеобразования соответствующей размерности ($p_{1D} > p_{2D} > p_{3D}$).

Установлено, что в CLN преобладает генерация 2D ступеней на углах многоугольника (*эффект детерминированного зародышеобразования*) [2] и ступени растут вдоль трех \mathbf{Y} - кристаллографических направлений. При этом форма растущего домена определяется конкуренцией скоростей образования и роста ступеней.

Запаздывание экранирования деполяризующего поля приводит к отклонению от равновесных условий переключения и аномальной кинетике ДС, которое характеризуют неэффективностью экранирования $R = \tau_{scr}/t_s$, где τ_{scr} - время экранирования, t_s - время переключения [2]. Выделяют три режима: 1) $R < 1$ - «полное экранирование», при котором наблюдается «классическое» переключение за счет роста доменов в форме правильных многоугольников и движения плоских доменных стенок; 2) $R \geq 1$ - «неполное экранирование», при котором растут домены неправильной формы и после выключения внешнего поля происходит частичное самопроизвольное обратное переключение; 3) $R \gg 1$ - «неэффективное экранирование» (*сильнонеравновес-*

ные условия переключения), при котором полностью подавлено боковое движение доменных стенок, и наблюдается «дискретное переключение», представляющее собой самоорганизованный рост ансамблей изолированных микро и нанодоменов, благодаря эффекту коррелированного зародышеобразования [2].

Известно три группы методов создания сильнонеравновесных условий переключения: 1) переключение в сверхсильных полях, 2) переключение без электродов пироэлектрическим полем при охлаждении после импульсного нагрева, 3) создание искусственного поверхностного диэлектрического слоя.

Дискретное переключение впервые наблюдалось в монокристаллах германата свинца $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ (PGO) [3] и триглицинсульфата (TGS) [4]. В PGO при переключении в «сверхсильных полях» (более 15 кВ/см) перед движущейся доменной стенкой образовывались цепи микронных изолированных доменов. Воздействие серии импульсов приводило к образованию цепей несквозных иглообразных доменов, окружающих исходный домен, и образованию широкой области из множества мелких доменов – «широкой доменной стенки» [3]. В TGS наблюдался рост доменов за счет слияния изолированных микронных доменов при переключении кристалла, покрытого диэлектрическим слоем нематического жидкого кристалла [4]. Формирование нанодоменов в CLN было впервые обнаружено при самопроизвольном обратном переключении после выключения внешнего поля [5].

Проведен обзор методов протонного обмена (proton exchange, PE) и возникающих кристаллических фаз [6,7]. Приведены результаты экспериментов по визуализации субмикронных доменных структур, образующихся в результате переключения в CLN-PE [8]. Отмечается отсутствие систематических исследований формирования микро- и нанодоменов в CLN-PE.

Вторая глава является методической и содержит характеристики исследуемых образцов, описание методик экспериментов и экспериментальных установок.

Исследования проводились в монокристаллах ниобата лития конгруэнтного состава (CLN). Образцы представляли собой монодоменные полированные пластины толщиной 0,5 мм, вырезанные перпендикулярно полярной оси.

Протонный обмен производился в бензойной кислоте и в бензойной кислоте с добавлением 1% бензоата лития (прямой протонный обмен PE), при 300°C с различным временем экспонирования. На поверхности кристалла сформировался модифицированный слой, состоящий из фаз β_1 и β_2 для чистой кислоты и из фазы β_2 для разбавленной кислоты [6]. Слои характеризовались ступенчатым изменением показателя преломления и спонтанной поляризации с глубиной. С помощью металлической маски на пластине создавали четыре области с модифицированными слоями: (1) на \mathbf{Z}^+ поверхности (CLN-PE@Z+), (2) на \mathbf{Z}^- поверхности (CLN-PE@Z-), (3) на двух полярных поверхностях (CLN-PE) и (4) без протонного обмена (CLN). Толщина модифицированного слоя составляла 0,5, 1,5 и 3 мкм и измерялась оптическим методом с точностью около 0,1 мкм. Образцы были изготовлены в университете Ниццы-Софии-Антиполис, Франция.

Переключение поляризации проводилось при приложении импульса поля длительностью 50 секунд, состоящего из быстрого нарастания до 20÷21,5 кВ/мм, мед-

ленного роста до $22 \div 23$ кВ/мм со скоростью $0,01 \div 0,07$ кВ/мм·с (переключающая часть) и быстрого спада. Скорости нарастания и спада поля $2 \div 10$ кВ/мм·с. Поле прикладывалось с помощью жидких электродов (водный раствор LiCl)

In situ визуализация кинетики ДС производилась с помощью поляризационного оптического микроскопа Carl Zeiss LMA10 и видеокамеры iREZ i1300c (частота до 15 кадров в секунду, размеры матрицы 1280x1024 пикселей). Одновременно производилась запись тока переключения при помощи платы сбора данных PCI-6251, National Instruments. Синхронизация видеозаписи и начала приложения импульса поля проводилось при помощи триггерного диода.

Для визуализации статической ДС без травления использовались: оптическая поляризационная микроскопия, сканирующая микроскопия пьезоэлектрического отклика (СМПО) и сканирующая лазерная конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния (СЛКМ-КР). Оптические наблюдения производились на оптическом поляризационном микроскопе Olympus BX 15.

Визуализация методом СМПО производилась зондовой нанолабораторией NTEGRA Aura (НТ-МДТ, Россия). Между проводящим зондом и нижним электродом прикладывалось переменное электрическое напряжение частотой 17 кГц и амплитудой 20 В, что приводило к колебанию поверхности образца за счет пьезоэффекта. При сканировании регистрировался локальный пьезоотклик, амплитуда и фаза которого определялись величиной и знаком поляризации, соответственно. Поперечное разрешение определялось радиусом кривизны зонда и достигало 20 нм.

Исследования методом СЛКМ-КР производились зондовой нанолабораторией NTEGRA Spectra (НТ-МДТ, Россия). В основе метода лежит регистрация изменений спектров комбинационного рассеяния (КР), индуцированных искажением кристаллической решетки вблизи доменных стенок, которые вызваны неоднородным распределением внутреннего электрического поля. Изменения интенсивности линий $A_1(LO_4)$ и $E(TO_8)$ спектра КР вблизи доменных стенок, использовались для построения двумерных изображений ДС на поверхности и в объеме кристалла. Поперечное разрешение метода около 300 нм, а вертикальное – около 500 нм [9]. Анализ изображений ДС на различной глубине, полученных методом СЛКМ-КР, позволил реконструировать эволюцию ДС на полярной поверхности, с учетом двух постулатов: 1) зарождение домена происходит только на полярной поверхности, 2) при росте домена не изменяется соотношение скоростей бокового движения доменной стенки и прямого прорастания вдоль полярной оси. В этом случае изображения ДС, полученные на большей глубине, соответствуют более ранним стадиям эволюции ДС на полярной поверхности («чем глубже, тем раньше») [10].

В третьей главе представлены результаты изучения влияния модификации поверхностного слоя на движение доменных стенок и величину пороговых полей.

Скачкообразное движение доменных стенок. Переключение поляризации в CLN протекало за счет скачкообразного движения плоских доменных стенок, ориентированных вдоль Y направлений, с длительными остановками (время отдыха) и быстрыми перемещениями (скачками) (Рис. 1 а). Каждый скачок приводил к короткому импульсу в токе переключения (Рис. 1 б). Типичная длительность импульса составляла около 1 мс, что много меньше времени отдыха (около 100 мс).

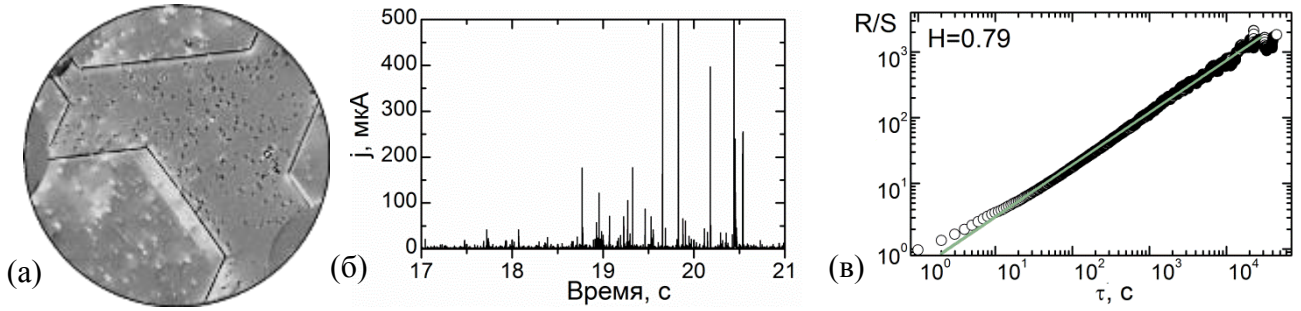


Рис. 1 (а) Типичная доменная конфигурация при переключении CLN. Диаметр электрода 3 мм. (б) Ток переключения поляризации (j) и (в) его R/S анализ.

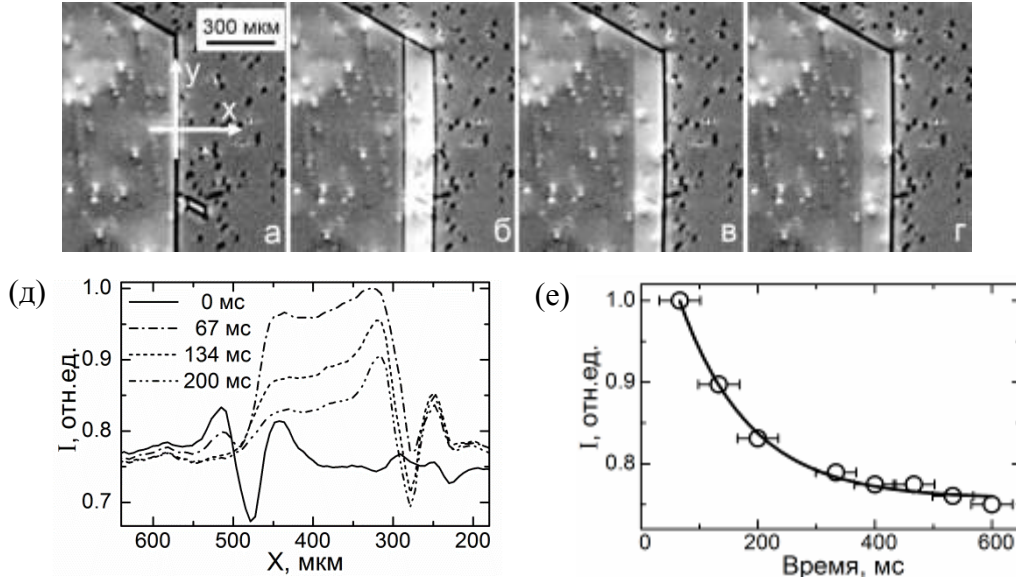


Рис. 2 (а) Исходное положение доменной стенки, (б) после скачка стенки в новое положение, (в, г) релаксация интенсивности проходящего света в области скачка. Интервал между кадрами 67 мс. (д) Распределение интенсивности проходящего света (I), усредненной вдоль y . (е) Релаксация изменения средней интенсивности проходящего света в области скачка, аппроксимирована экспонентой.

С помощью оптического микроскопа со скрещенными поляризаторами в проходящем свете наблюдалось образование контрастного «следа» (увеличения интенсивности света в области скачка, I), что можно отнести за счет двулучепреломления, создаваемого поперечной составляющей объемного поля (Рис. 2). За время отдыха контраст монотонно уменьшался за счет объемного экранирования. Таким образом, регистрация изменения интенсивности прошедшего света в области скачка позволила измерить время релаксации внутреннего поля, составляющее 120 ± 10 мс (Рис. 2 е).

Для объяснения скачкообразного движения доменной стенки в молибдате гадолия $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ (GMO) ранее был использован механизм, учитывающий запаздывание объемного экранирования, что приводило к уменьшению скорости стенки при смещении из исходного положения [11]. В CLN наблюдается линейная полевая зависимость скорости движения стенки

$$v(E) = \mu (E_s - E_{th}) \quad (1)$$

где E_{th} – пороговое поле, μ – подвижность стенки.

Уменьшение E_s при смещении стенки из исходного положения вызвано появлением шлейфа остаточного деполяризующего поля E_{rd} при неэффективном объемном экранировании. При наличии локализованных областей с увеличенным пороговым

полем $E_{th,pc}$ (центров пиннинга) стенка останавливалась при $E_s < E_{th,pc}$ (момент времени t_1 на Рис. 3 а). Объемное экранирование во время отдыха ($X(t) = \text{const}$, $j = 0$ на Рис. 3 б,в) приводило к увеличению E_s на неподвижной стенке (Рис. 3 а) и при $E_s > E_{th,pc}$ доменная стенка вновь стартовала (момент времени t_2 на Рис. 3 а).

В CLN реализуется детерминированное зародышеобразование с генерацией ступеней только на вершинах гексагонального домена и ростом ступеней вдоль доменной стенки только в \bar{Y} направлении [2]. Остановка стенки обусловлена тем, что поле на стенке не достаточно для движения ступени через центр пиннинга. Стенка стартует вновь, когда в результате экранирования E_s превышает пороговое значение для роста ступени (1D зародышеобразования) в центре пиннинга.

Для компьютерного моделирования скачкообразного движения доменной стенки была рассмотрена одномерная задача для определенной концентрации случайно распределенных центров пиннинга с фиксированным значением порогового поля $E_{th,pc}$. В соответствии с экспериментом время скачка выбиралось много меньше времени экранирования, и шлейф E_{rd} считался однородным. Использовалось аналитическое выражение для зависимости среднего поля на доменной стенке от величины сдвига из исходного состояния [11]:

$$E_{rd}(\Delta x) = \frac{2\sigma_b}{\varepsilon\varepsilon_0} F\left(\frac{\Delta x}{d}\right) \quad (2)$$

где $\sigma_b = \frac{L}{d} \frac{\varepsilon}{\varepsilon_L} 2P_s$; $F(A) = \frac{1}{\pi} [2 \arctg(A) + A \cdot \ln(1 + A^{-2})]$, Δx - величина смещения стенки, d - толщина кристалла, ε_L и L - диэлектрическая постоянная и толщина поверхностного диэлектрического слоя, P_s - спонтанная поляризация.

Полученные зависимости от времени величин E_s , X и j приведены на Рис. 3 а-в. Экспоненциальный рост поля на неподвижной стенке соответствует экспериментальным данным (Рис. 3 г). Форма полученных при моделировании импульсов тока (Рис. 3 в), качественно совпадает с экспериментальными результатами (Рис. 3 д, е).

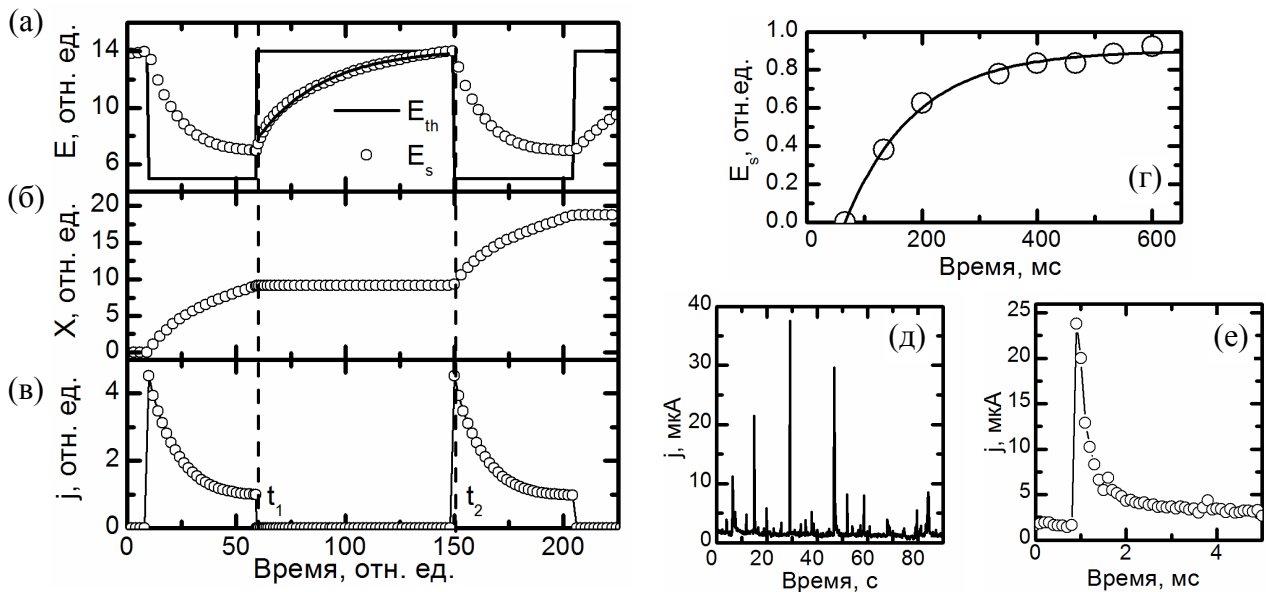


Рис. 3 (а)-(в) Результаты моделирования: (а) зависимости от времени переключающего локального поля на стенке (E_s) и локального порогового поля (E_{th}), (б) положения стенки (X) и (в) тока переключения поляризации (j). (г)-(е) Результаты в CLN: (г) релаксация поля (E_s) аппроксимированная экспонентой, (д) ток переключения поляризации (j), (е) одиночный импульс тока.

Для анализа последовательности скачков токов переключения был использован статистический *метод нормированного размаха* (*R/S анализ*), разработанный для исследования шумов и фрактальных временных рядов [12], для которых:

$$R/S \sim \tau^H, \quad (3)$$

где R – размах (разница между максимальным и минимальным значениями тока в интервале τ), S – среднеквадратичное отклонение тока в интервале τ , H – показатель Херста.

В CLN $H = 0.79 \pm 0.01$ (Рис. 1 в), что соответствует персистентному движению с длительным временем корреляции. Для персистентного процесса характерно сохранение тенденций и меньшие шумы по сравнению со случайным процессом [12].

Скачкообразное движение доменных стенок наблюдалось и при переключении поляризации в CLN-PE с тонким модифицированным слоем (0,5 мкм). Средняя длительность скачка при этом составляла около 10 мс, постоянная времени объемного экранирования 150 ± 10 мс и $H = 0,83 \pm 0,01$. Увеличение H можно отнести за счет большего порогового поля переключения в CLN-PE.

Безостановочное движение доменных стенок. Для толщины модифицированного слоя более 1 мкм характер движения доменной стенки качественно изменялся, и наблюдалось безостановочное движение без взаимодействия с центрами пиннинга (Рис. 4 б, в). Впереди движущейся доменной стенки формировалась область с высокой концентрацией изолированных субмикронных и нанометровых доменов («широкая доменная стенка»), для визуализации которых был использован СЛКМ-КР (Рис. 4 в). В этом случае генерация ступеней обусловлена слиянием нанодоменов с доменной стенкой, что приводило к стохастическому зародышеобразованию (равной вероятности генерации ступеней на стенке), при котором стенка не останавливалась на центрах пиннинга.

При безостановочном движении стенки в растущем поле ток переключения поляризации плавно возрастал пропорционально увеличению периметра растущего домена (Рис. 5 а), что позволило вычислить зависимость от времени мгновенной скорости движения стенки (Рис. 5 б). R/S анализ тока позволил определить $H = 0,81 \pm 0,01$ для CLN-PE@Z+, и $H = 0,86 \pm 0,01$ для CLN-PE@Z– (Рис. 5 в).

При компьютерном моделировании безостановочного движения доменной стенки в начальный момент времени задавалось случайное пространственное распределение изолированных нанодоменов с концентрацией β . Рост домена происходил за счет генерации ступеней при слиянии с нанодоменами и роста ступеней.

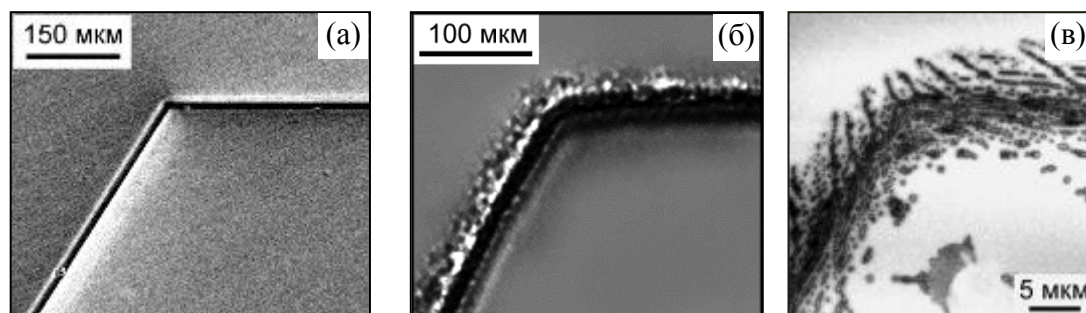


Рис. 4 (а) – Плоская доменная стенка в CLN, (б), (в) – «широкая доменная стенка» в CLN-PE. Визуализация при помощи: (а), (б) – поляризационной микроскопии, (в) СЛКМ-КР

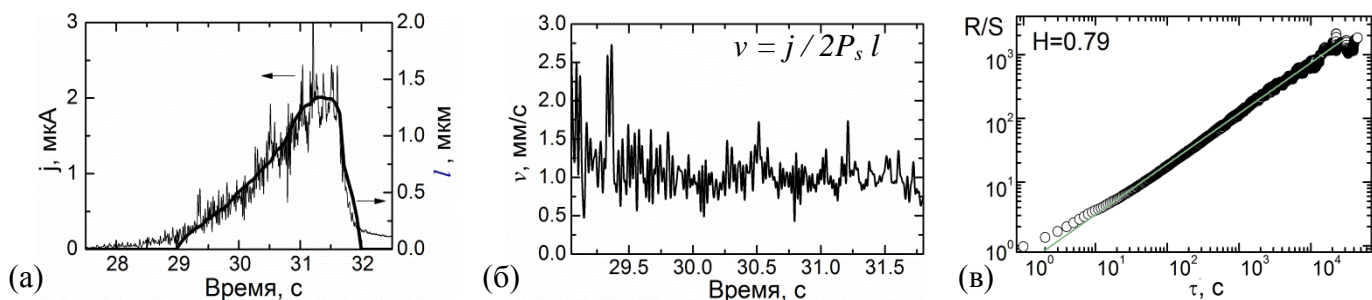


Рис. 5 (а) Ток переключения поляризации (j) и длина доменной стенки (l), (б) скорость движения доменной стенки v , (в) R/S анализ тока в CLN-PE@Z- с толщиной слоя 1.5 мкм.

Форма тока переключения поляризации, полученного компьютерным моделированием (Рис. 7 а), качественно подобна результатам эксперимента (Рис. 5 а). Показано, что пики в токе переключения обусловлены формированием и исчезновением на доменной стенке эшелонов ступеней. Установлено, что показатель Херста (Рис. 7 б), уменьшается с увеличением концентрации зародышей β (Рис. 7 в). Тогда значения показателя Херста для токов переключения в CLN-PE соответствуют $\beta \approx 0,02$, а уменьшение H в CLN-PE@Z+ по сравнению с CLN-PE@Z- можно отнести за счет большей плотности доменов перед движущейся стенкой.

Зависимость порогового поля от толщины диэлектрического слоя.

Экспериментально показано, что величина порогового поля линейно растет при увеличении толщины слоев PE, созданных в CLN на обеих полярных поверхностях ($dE_{th}/dL = 0,4 \pm 0,1$ кВ/мм·мкм, Рис. 6). Эта зависимость подтверждает применимость предложенного механизма, обусловленного увеличением остаточного деполяризующего поля. Возможность увеличения порогового поля может быть использована для управления кинетикой доменов путем создания пространственно неоднородных PE слоев.

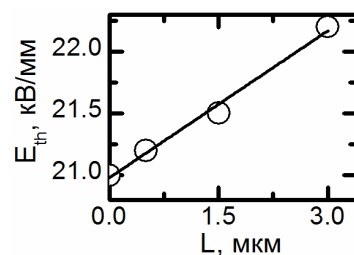


Рис. 6 Зависимость величины порогового поля в CLN-PE от толщины PE слоев.

Четвертая глава посвящена изучению формирования нанодоменов впереди движущихся доменных стенок и их влиянию на эволюцию доменной структуры.

Для изучения кинетики изменения формы плоской доменной стенки был проведен анализ изображений доменной структуры, полученных методом СЛКМ-КР на разной глубине в CLN-PE@Z- с толщиной слоя 1,5 мкм. Предполагалось, что изображения, полученные на большей глубине, соответствуют более ранним стадиям эволюции доменной структуры на поверхности. Скорость прямого прорастания 600 ± 50 мкм/с в CLN была определена из времени его прорастания, измеренного при *in situ* визуализации, и глубины домена, измеренной СЛКМ-КР [10].

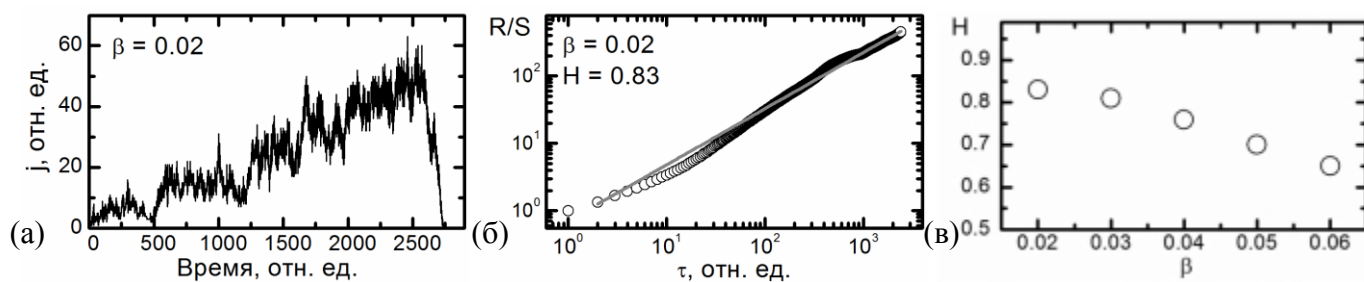


Рис. 7 Результаты компьютерного моделирования: (а) ток переключения поляризации и (б) его R/S анализ для $\beta = 0,02$, (в) зависимость показателя Херста (H) от концентрации зародышей (β).

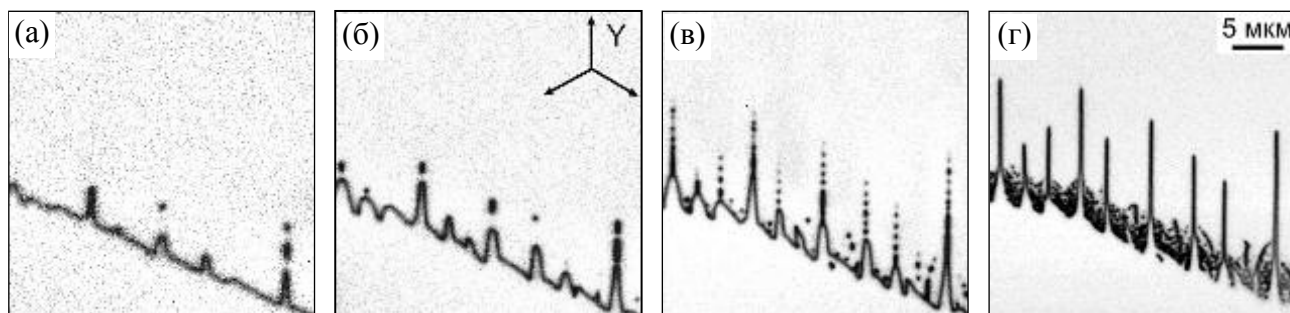


Рис. 8 СЛКМ-КР визуализация доменной структуры вблизи доменной стенки на глубине (а) 92 мкм, (б) 46 мкм, (в) 25 мкм, (г) 7 мкм от Z^- полярной поверхности в CLN-PE@ Z^- .

Анализ изображений позволил выделить стадии эволюции формы стенки: 1) образование отдельных «доменных пальцев»; 2) формирование квазипериодической «пальцеобразной структуры»; 3) рост нанодоменных цепей; 4) рост нанодоменных лучей «стримеров» и образование нанодоменных структур вблизи доменной стенки (Рис. 8).

1. Образование отдельных «доменных пальцев» приводило к потере устойчивости плоской формы доменной стенки, ориентированной вдоль Y . На стенке образовывались и росли в другом Y направлении отдельные выступы субмикронных размеров, при удлинении которых формировались «доменные пальцы» первого поколения (Рис. 8 а). Рост пальцев происходил за счет появления изолированных нанодоменов на расстоянии менее микрона от конца пальца и их слияния с растущим пальцем.

2. Формирование регулярной «пальцеобразной структуры» происходило путем последовательного возникновения регулярно расположенных доменных пальцев второго поколения вдоль доменной стенки в Y направлении, при этом пальцы первого поколения продолжали расти за счет появления изолированных нанодоменов (Рис. 9). Период регулярной структуры пальцев $2,7 \pm 0,3$ мкм (Рис. 8 б).

3. Рост нанодоменных цепей, состоящих из изолированных нанодоменов, строго вдоль Y направления начинался вблизи кончиков всех пальцев, наряду с их продолжающимся удлинением (Рис. 8 в). Средний период цепей $1,1 \pm 0,1$ мкм. Средняя длина пальцев, при которой начинался рост цепей $3,2 \pm 0,6$ мкм.

4. Рост нанодоменных лучей «стримеров» шириной около 300 нм (Рис. 8 г) наблюдался только на модифицированной Z^- полярной поверхности. Формирование стримеров происходило за счет роста пальцев, вызванного разрастанием и слиянием изолированных нанодоменов. Одновременно вблизи доменной стенки в области между доменными пальцами формировалась дискретная структура с высокой концентрацией изолированных нанодоменов (средний период 700 нм).

Для количественного описания потери устойчивости формы доменной стенки определялось «относительное изменение длины» доменной границы (Рис. 10 а):

$$\xi = \frac{l-l_0}{l_0} \quad (4)$$

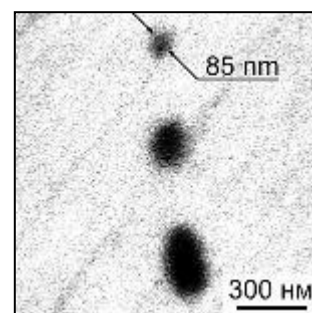


Рис. 9 Цепь нанодоменов. Z^- поверхность CLN-PE@ Z^- после удаления PE слоя. СМПО визуализация.

где l_0 – длина доменной стенки, $l = l_f + 2 \cdot l_r$ – длина доменной границы, l_f – длина пальцеобразной структуры, l_r – длина доменных лучей (Рис. 10 г).

Было обнаружено, что удлинение пальцеобразной структуры происходило с постоянной скоростью (Рис. 10 б), а длина доменных лучей увеличивалась по степенному закону (Рис. 10 в).

Наличие искусственного диэлектрического слоя уменьшало эффективность внешнего экранирования, и за движущейся доменной стенкой возникал шлейф E_{rd} , который уменьшал поле на стенке. При этом прекращалось движение доменной стенки за счет генерации и роста ступеней. В таких условиях становилось существенным формирование изолированных доменов впереди движущейся стенки за счет коррелированного зародышеобразования, обусловленного существованием максимума локального переключающего поля на расстоянии от стенки равном толщине диэлектрического слоя [2]. Образование отдельных изолированных доменов и их слияние с доменной стенкой приводило к формированию доменных пальцев первого поколения. Рост пальцев был облегчен меньшим влиянием шлейфа E_{rd} [13] и сопровождался генерацией и слиянием новых изолированных нанодоменов. Дальнейшее уменьшение влияния шлейфа, вызванного ростом пальцев, приводило к генерации и слиянию цепочки изолированных доменов и формированию стримеров. Рост пальцев с заряженными доменными стенками приводил к повышению вероятности генерации ступеней на стенке. Ранее проведенные расчеты показали, что максимум E_s находился на расстоянии равном глубине прорастания несквозного домена [14]. Генерация ступеней на стенке вблизи пальца приводила к формированию пальцев второго поколения.

Влияние стримеров на коалесценцию доменов. В CLN-PE при коалесценции макродоменов существенно увеличивалась скорость сближения фронтов доменных границ, вызванная быстрым ростом стримеров (Рис. 11). Формировались цепи нанодоменов, соединяющие сближающиеся домены, образовывались стримеры и происходило их ветвление (Рис. 12). В результате формировалась самоподобная структура, состоящая из микро- и нанодоменов.

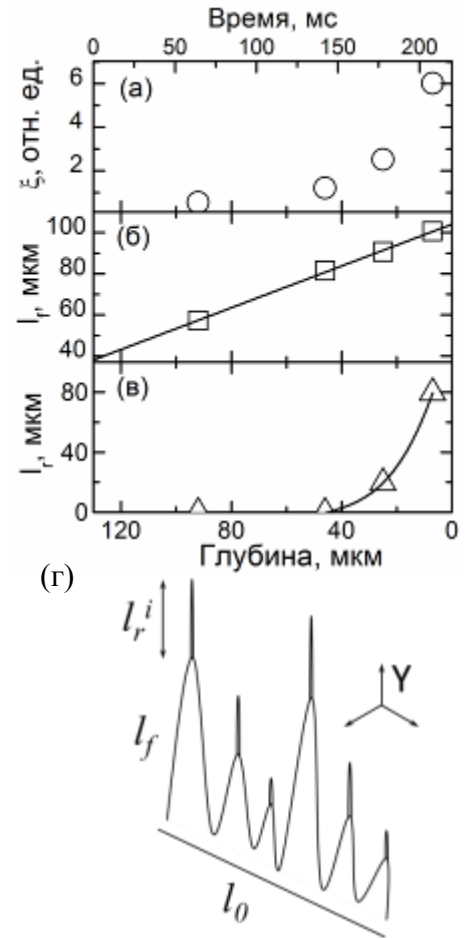


Рис. 10 (а) Относительное изменение длины доменной стенки (ξ), (б) длина пальцеобразной структуры (l_f), (в) длина доменных лучей (l_r). (г) Схема измерения длин.

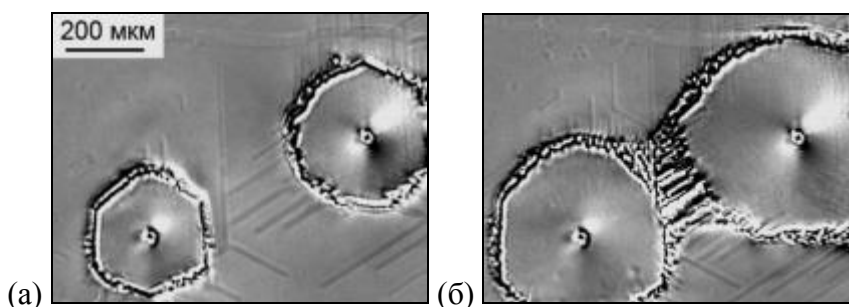


Рис. 11 Оптическая визуализация процесса слияния доменов при переключении поляризации в CLN-PE с толщиной слоя 3 мкм. Время между кадрами 5 с.

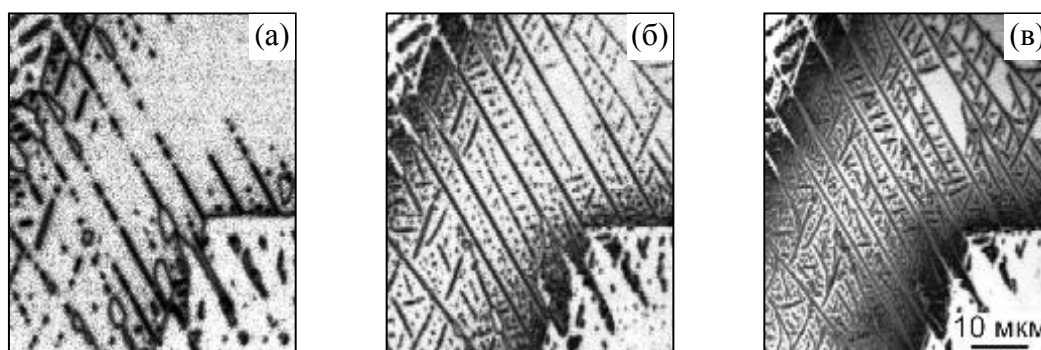


Рис. 12 Образование, рост и ветвление стримеров между сближающимися доменами. СЛКМ-КР визуализация на глубине (а) 37 мкм, (б) 16 мкм, (г) 2 мкм от Z^- поверхности в CLN-PE@Z- с толщиной слоя 1,5 мкм.

В пятой главе представлены результаты исследования формирования остаточных доменов и их роль при циклическом переключении поляризации.

Перед слиянием шестиугольных доменов в CLN-PE@Z+ снижалась скорость движения параллельных Y доменных стенок, и на границе слияния формировались остаточные домены (Рис. 13 а). При изменении формы образовавшегося в результате слияния многоугольного домена от вогнутой к выпуклой остаточные домены образовывались для угла между стенками 60° (Рис. 13 б), и не образовывались при угле 120° (Рис. 13 в). Использование СМПО показало, что образовывались цепи остаточных доменов линзовидной формы (Рис. 14 а, б). Наличие выраженного максимума функции автокорреляции изображения цепи доменов свидетельствует об их коррелированном образовании. Средний период структуры 22 мкм (Рис. 14 в). Длина доменов от 10 до 20 мкм при ширине около 1 мкм, а расстояние между ними от 1,5 до 6,5 мкм. Глубина доменов от 40 до 50 мкм (Рис. 14 г).

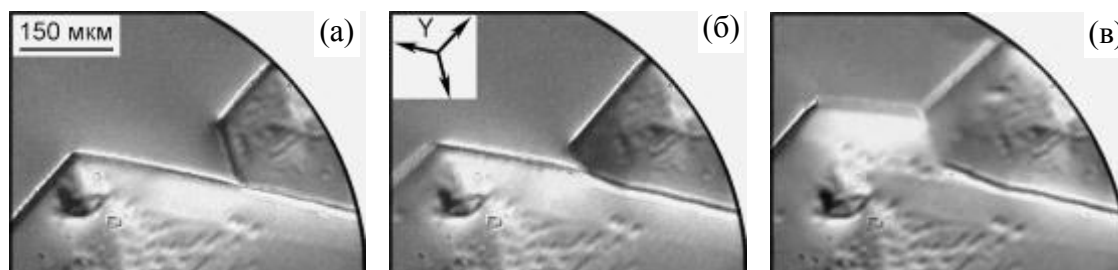


Рис. 13 Процесс образования остаточных доменов при коалесценции. Время между кадрами 67 мс.

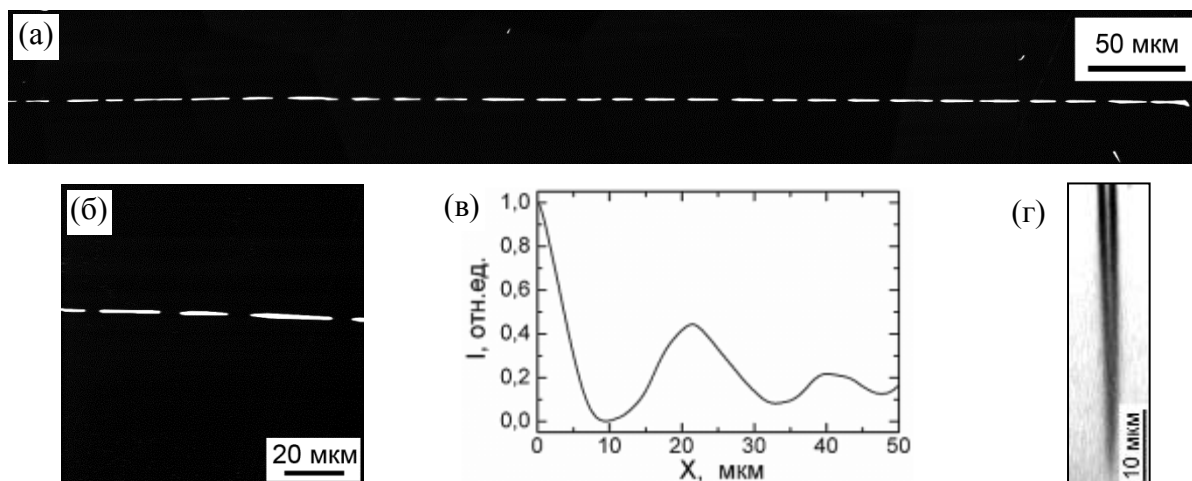


Рис. 14 Остаточные домены в CLN-PE@Z-, полученные в результате коалесценции доменов. (а), (б) СМПО визуализация Z^+ поверхности: фаза пьезоотклика; (в) функция автокорреляции, (г) вертикальное сечение остаточного домена, полученное с помощью СЛКМ-КР.

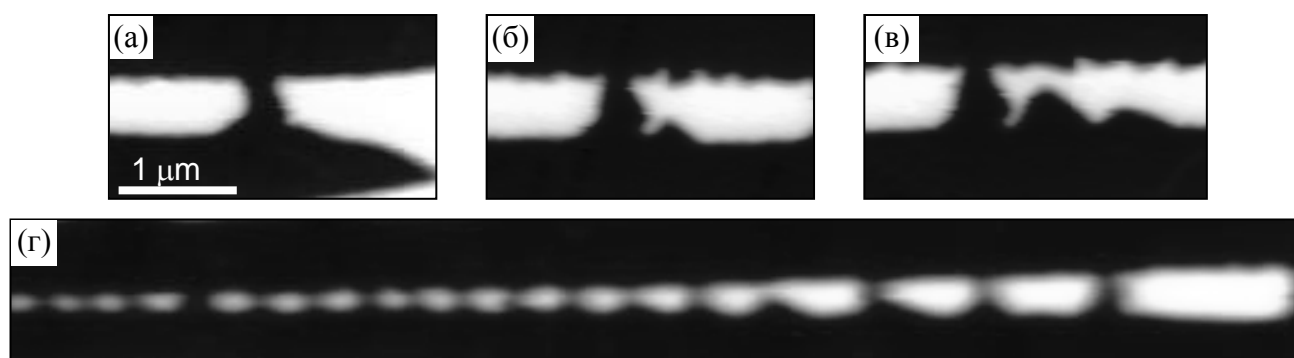


Рис. 15 Стадии образования цепи остаточных доменов. СМПО на Z^+ полярной поверхности в CLN-PE@Z-.

Были выделены три стадии формирования цепи остаточных доменов:

1. В полосовом остаточном домене шириной менее 1 мкм формировался разделяющий этот домен палец первого поколения (Рис. 15 а).
2. Вблизи от пальца первого поколения вдоль стенки возникали регулярно расположенные пальцы второго поколения. Этот процесс заканчивался формированием регулярной структуры пальцев со средним периодом $0,5 \pm 0,1$ мкм (Рис. 15 б, в).
3. При росте пальцев формировалась цепь остаточных доменов (Рис. 15 г).

При циклическом переключении поляризации в растущем поле в CLN-PE вдоль границ коалесценции доменов образовывалась сетка остаточных доменов, которые играли роль центров зародышеобразования при последующих переключениях. Плотность сетки увеличивалась с каждым циклом переключения.

Для анализа тока переключения в рамках модели Колмогорова были выделены две стадии [15,16]:

1. Образование и двумерный рост доменов (в том числе и остаточных) представляли собой $\alpha + \beta(2D)$ - процесс (Рис. 16 а), который заканчивался формированием лабиринтовой структуры не переключенных доменов (Рис. 16 б).
2. Двумерный рост малого числа макродоменов $\beta(2D)$ - процесс (Рис. 16 в).

Форма тока переключения поляризации в растущем поле была аппроксимирована модифицированной формулой Колмогорова-Аврами [17]:

$$j(t) = \frac{dQ}{dt} = 2P_s \cdot 2n \frac{(t-t_{st})^{2n-1}}{t_0^{2n}} \cdot \exp \left[- \left(\frac{t-t_{st}}{t_0} \right)^{2n} \right] \quad (5)$$

где $t_0 = \left[\frac{n\sqrt{c\beta}}{2} \mu \left(\frac{dE}{dt} \right) \right]^{-1/2}$ – характерное время переключения, c – константа формы, β – плотность зародышей, $\frac{dE}{dt}$ – скорость нарастания поля, $n = 3$ для $t < t_c$, $n = 2$ для $t > t_c$, t_c – момент завершения формирования лабиринтовой структуры.

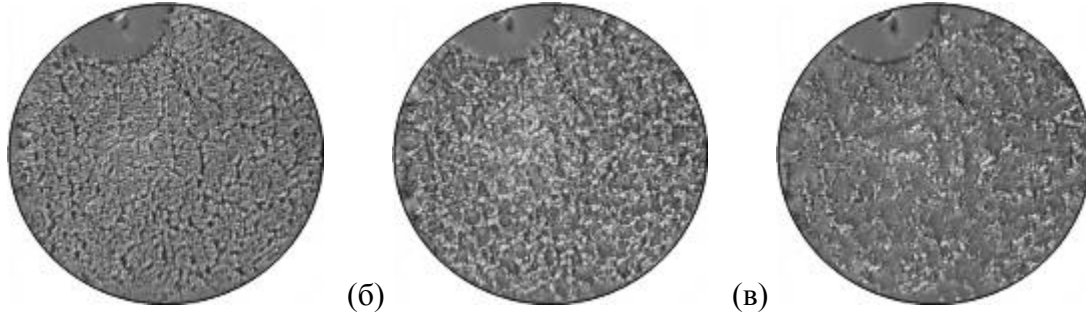


Рис. 16 Второй цикл переключения в CLN-PE (толщина слоя 1,5 мкм): (а) рост изолированных доменов, (б) образование лабиринтовой доменной структуры, (в) рост макродоменов.

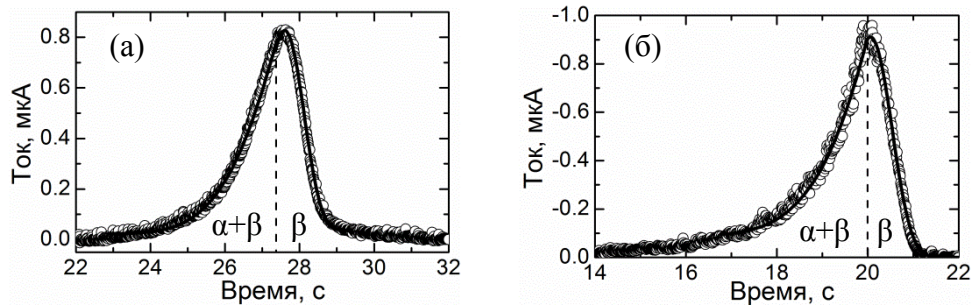
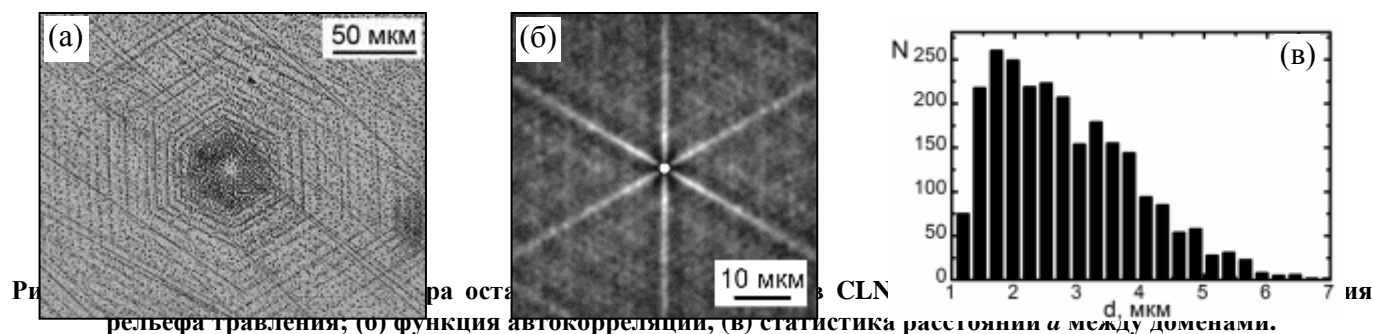


Рис. 17 Токи переключения поляризации в CLN-PE с толщиной слоя 1,5 мкм аппроксимированы формулой (5). (а) Переключение вперед, (б) переключения назад («обратное переключение»).

Аппроксимация экспериментальных токов позволила определить характерные времена для двух стадий процесса t_{01} и t_{02} (Рис.17).

При медленном росте изолированного гексагонального домена в CLN-PE@Z-формировалась квазирегулярная структура остаточных доменов, представлявшая собой концентрические шестиугольники, образованные цепями доменов (Рис. 18). Из статистического анализа оптических изображений были определены средние расстояния между цепями доменов и центрами соседних доменов в цепи (Рис. 18 в). Рассчитанная двумерная функция автокорреляции (Рис. 18 б) подтверждала наличие гексагональной анизотропии. Формирование структуры являлось проявлением эффекта образования цепей остаточных клиновидных доменов в местах остановки доменной стенки при медленном переключении в «слабом поле». Тогда средняя длина скачка доменной стенки соответствовала расстоянию между цепями 5,6 мкм, а глубина клиновидных доменов была равна расстоянию между доменами и изменялась от 1 до 6 мкм. Этот эффект наблюдался в CLN после ионной имплантации [18].



В шестой главе представлены результаты исследования формирования самоорганизованных доменных ансамблей.

При оптическом исследовании доменной структуры, полученной при переключении поляризации CLN-PE в слабых полях, было обнаружено, что внутренняя область домена обладает трудно различимой структурой (Рис. 19 а). Использование методов с высоким пространственным разрешением показало, что структура представляет собой самоорганизованный ансамбль полосовых доменов (Рис. 19 б). Вид ансамблей и их эволюция различались в образцах с модифицированными слоями на разных полярных поверхностях.

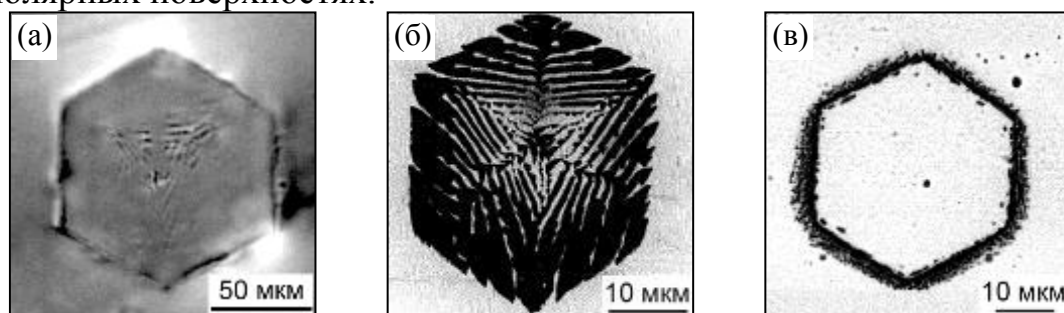


Рис. 19 Внутренняя структура гексагонального домена, полученного при частичном переключении поляризации в CLN-PE@Z⁺ с толщиной слоя 1,5 мкм. Визуализация при помощи: (а) поляризационной микроскопии, (б) СМПО на Z⁻, (в) СЛКМ-КР на Z⁺.

Модифицированная поверхность Z⁺.

Для образцов с модифицированным слоем на Z⁺ при переключении в растущем поле образование доменов начиналось на модифицированной поверхности с последующим ростом в полярном направлении (Рис. 21 а,б). В результате прорастания доменов на Z⁻ формировались квазирегулярные доменные ансамбли (Рис. 20 в). Образовавшаяся при определенном значении внешнего поля структура с заряженными доменными стенками не изменялась при последующем увеличении поля.

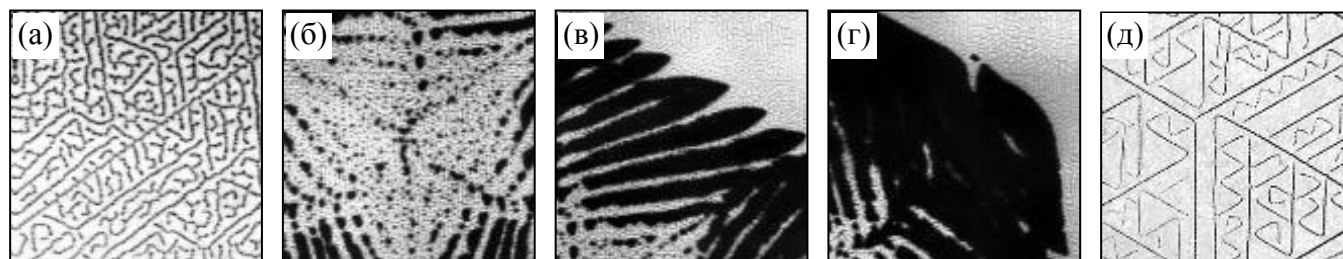


Рис. 20 (а-г) Типы доменных ансамблей на Z⁻ в CLN-PE@Z⁺. СМПО визуализация. (д) Оптическая визуализация самоподобной доменной структуры, созданной в CLN импульсным лазерным облучением [19]. Размеры изображений: (а) 20 мкм, (б-г) 45 мкм, (д) 70 мкм.

Анализ статической доменной структуры, полученной в результате переключения в растущем поле, позволил выделить последовательно образующиеся типы доменных ансамблей на Z^- поверхности:

1. Самоподобная структура нитевидных несквозных доменов субмикронной ширины, которая образовывалась под действием пирозлектрического поля, возникающего при быстром охлаждении на завершающей стадии процесса протонного обмена (Рис. 20 а). Такие самоподобные структуры возникали в CLN в результате импульсного лазерного облучения (Рис. 20 д) [19].
2. Ориентированные цепи прорастающих изолированных доменов (Рис. 20 б).
3. Широкие ориентированные доменные лучи (Рис. 20 в, Рис. 21 г).

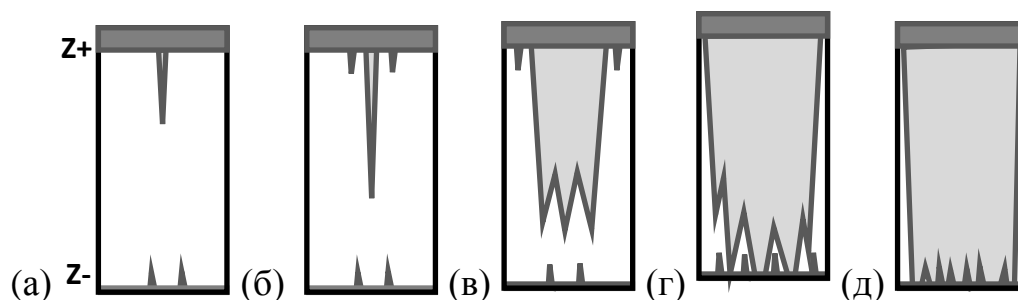


Рис. 21 Стадии эволюции доменной структуры в CLN с модифицированной Z^+ поверхностью.

4. Узкие полосы и цепи остаточных доменов, которые образовывались при слиянии расширяющихся лучей (Рис. 20 г, Рис. 21 д)
5. Сплошной гексагональный домен, который образовывался в результате полного слияния (Рис. 20 г)

Модифицированные обе поверхности.

Аналогичная структура доменных ансамблей была обнаружена на Z^- поверхности с помощью СЛКМ-КР при переключении в слабом поле CLN-PE с модифицированными обеими полярными поверхностями (Рис. 22). В этом случае, в отличие от CLN-PE@ Z^+ самоподобная структура состоит из доменных лучей субмикронной ширины, ориентированных строго вдоль Y направлений. Более выраженная анизотропия роста доменов может быть отнесена за счет уменьшения величины пирозлектрического поля в образцах с модифицированным слоем на Z^- .

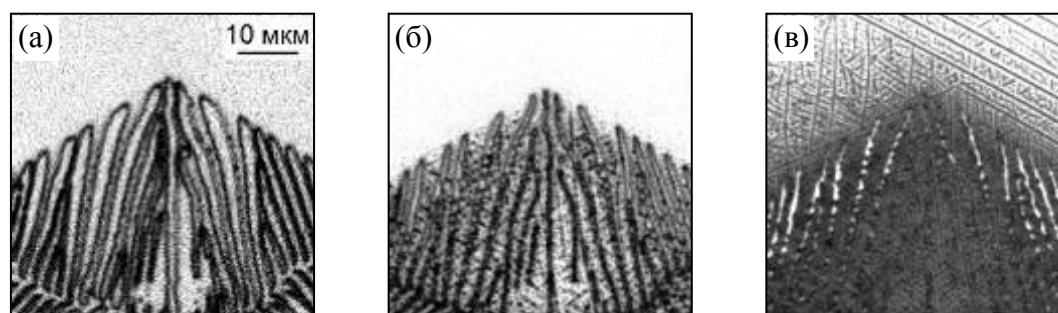


Рис. 22 Самоорганизованные ансамбли доменов в CLN-PE с толщиной слоя 1,5 мкм. СЛКМ-КР визуализация на глубине (а) 46 мкм, (б) 23 мкм, (в) 9,2 мкм от Z^- поверхности.

Модифицированная поверхность Z^- .

При переключении поляризации в слабом поле в CLN-PE@Z– существенно изменялась структура квазирегулярных доменных ансамблей на Z^+ и Z^- поверхностях (Рис. 24), которые состояли из ориентированных вдоль X направлений полосовых доменов, разделенных цепями остаточных доменов (Рис. 23).

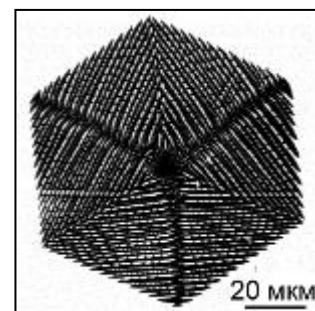


Рис. 23 СМПО визуализация доменного ансамбля на Z^+ поверхности в CLN-PE@Z. Толщина слоя 1,5 мкм.

Исследования с помощью СЛКМ-КР позволили определить глубину несквозных остаточных доменов с заряженными стенками: 24 мкм на Z^+ поверхности и 80 мкм на Z^- (Рис. 24). Вместе с тем в объеме формировался и рос домен в виде правильной гексагональной призмы (Рис. 24 б).

Таким образом, впервые удалось экспериментально показать, что генерация ступеней на доменных стенках при сильнонеравновесных условиях переключения может происходить в объеме кристалла, а не на полярной поверхности (Рис. 25). Этот аномальный рост доменов обусловлен подавлением зародышеобразования на полярной поверхности при неэффективном экранировании, вызванном наличием диэлектрического слоя. В результате доменные ансамбли с заряженными стенками формировались на обеих полярных поверхностях (Рис. 24), в отличие от классического рассмотрения процесса образования заряженной доменной стенки при прорастании гексагонального домена, растущего на Z^+ поверхности [20].

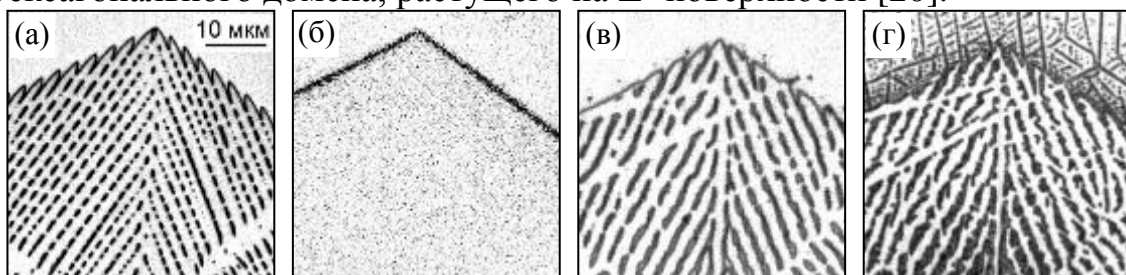


Рис. 24 Структура доменов в CLN-PE@Z– с толщиной слоя 1,5 мкм. Визуализация СЛКМ-КР на глубине (а) 7 мкм, (б) 90 мкм от Z^+ поверхности, (в) 50 мкм, (г) 15 мкм от Z^+ поверхности.

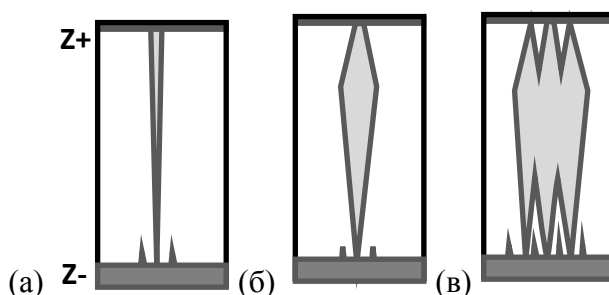


Рис. 25 Стадии эволюции доменной структуры в CLN-PE@Z–.

В седьмой главе представлены результаты исследования зависимости формы растущих изолированных доменов от величины переключающего поля в CLN-PE с «толстым» модифицированным слоем.

Было обнаружено, что в CLN-PE со слоем толщиной 3 мкм геометрия образующихся доменов и кинетика их роста сильно зависели от величины приложенного электрического поля, в отличие от CLN, в котором росли гексагональные домены.

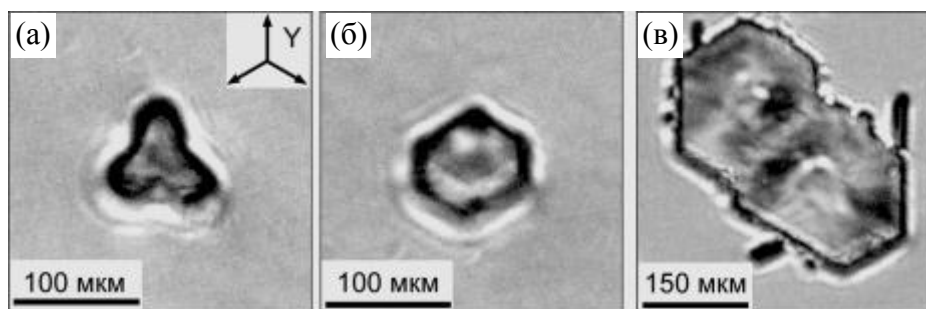


Рис. 26 Форма доменов, образующихся при различной величине внешнего поля: (а) слабое поле (21,2 кВ/мм), (б) среднее поле (21,7 кВ/мм), (в) сильное поле (22,5 кВ/мм). Оптическая микроскопия.

При переключении поляризации в CLN-PE было выявлено формирование трех различных форм изолированных доменов: 1) трех-лучевая звезда и вогнутые многоугольники - в слабом поле от 20,9 до 21,2 кВ/мм (Рис. 26 а), 2) шестиугольники - в среднем поле от 21,3 до 22,5 кВ/мм (Рис. 26 б) 3) ориентированные доменные лучи - в сильном поле более 22,6 кВ/мм (Рис. 26 в).

При переключении в растущем поле изменялась форма растущих доменов и трех-лучевая звезда превращалась в правильный шестиугольник (Рис. 27). Детальный анализ последовательности мгновенных доменных конфигураций позволил изучить полевую зависимость формы и измерить величину смещения доменной стенки (расстояние от центра домена до стенки вдоль Y^+ и Y^- направлений) (Рис. 27 е). В области малых полей преобладал рост лучей вдоль Y^+ со средней скоростью $7,1 \pm 0,2$ мкм/с и сохранялась форма доменной звезды (Рис. 27 а,б).

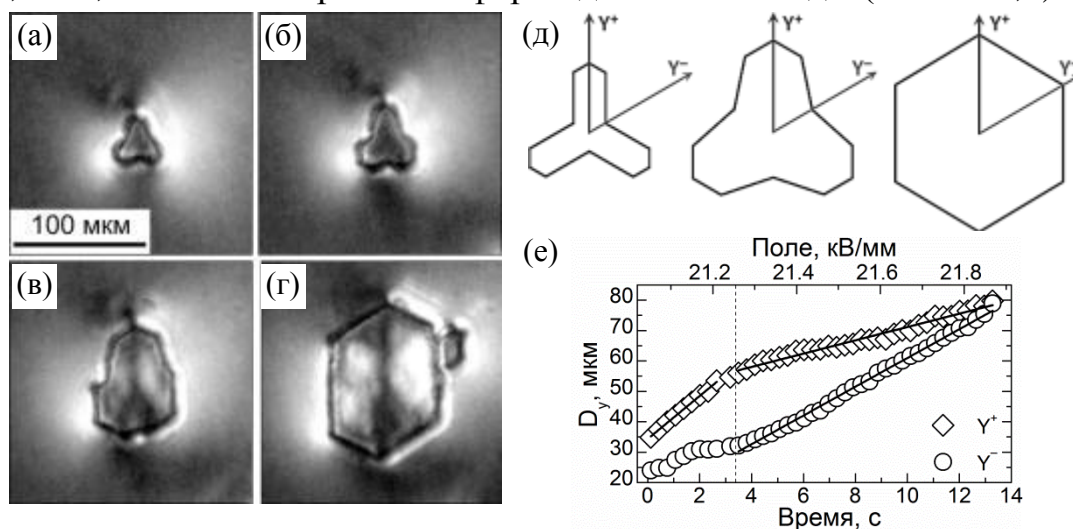


Рис. 27 Изменение формы домена в медленно растущем поле в CLN-PE. (а)-(г) *In situ* визуализация с помощью оптической микроскопии, (д) схема изменения формы растущего домена, (е) зависимость от времени величины смещения стенки в Y^+ (ромбы) и Y^- (круги) направлении.

В «среднем поле» (21,3÷21,9 кВ/см) форма доменов начинала изменяться за счет существенного ускорения роста трех вогнутых углов вдоль Y^- направления со скоростью $4,7 \pm 0,2$ мкм/с и замедления продольного роста лучей вдоль Y^+ направления до скорости $2,2 \pm 0,2$ мкм/с (Рис. 27 е). Изменение ориентации стенки было вызвано преобладанием роста ступеней на трех вогнутых вершинах. Трансформация формы изолированного домена завершалась при значении поля 21,9 кВ/мм формированием правильного шестиугольника (Рис. 27 г).

Последующее увеличение внешнего поля приводило к потере стабильности формы доменной стенки и появлению строго ориентированных вдоль Y направленных узких доменных лучей (Рис. 26 в). Скорость роста доменных лучей (удлинения в Y^+ направлениях) составляла от 20 до 60 мкм/с и существенно превышала скорость бокового движения стенки гексагонального домена.

Наблюдаемое поведение удалось объяснить в рамках механизма, учитывающего тормозящее действие шлейфа остаточного деполяризующего поля при неэффективном экранировании. Этот эффект особенно сильно выражен в CLN-PE с толстым модифицированным слоем, существование которого увеличивало остаточное деполяризующее поле.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

В результате проведенных систематических исследований кинетики доменной структуры в монокристаллах ниобата лития с поверхностным слоем, модифицированным методом протонного обмена, могут быть сделаны следующие выводы.

1. Показано, что скачкообразное движение доменной стенки вызвано запаздыванием экранирования деполяризующего поля и предложен механизм взаимодействия движущейся стенки с центрами пиннинга при учете детерминированного зародышеобразования.
2. Впервые обнаружено формирование областей с изолированными нанодоменами впереди движущейся доменной стенки, которое приводит к безостановочному движению стенки за счет стохастической генерации ступеней.
3. Впервые выявлено формирование трех типов нанодоменных структур: узких доменных лучей «стримеров», самоподобных структур и остаточных доменов, существенно влияющих на кинетику формирования макро-доменной структуры.
4. Продемонстрирована роль образования нанодоменных цепей при потере устойчивости формы доменной стенки и формировании пальцеобразной структуры.
5. Предложен механизм образования цепей остаточных доменов при слиянии доменных стенок и продемонстрирована их определяющая роль при циклическом переключении поляризации.
6. Впервые выявлены основные типы самоорганизованных доменных ансамблей для поверхностных слоев на различных полярных поверхностях.
7. Показано, что формы образующихся изолированных доменов зависит от приложенного поля и выявлен эффект изменения формы доменов в растущем поле.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Шур В.Я., Доменная структура одноосных сегнетоэлектриков и процессы экранирования // Дис. док. физ.-мат. наук, УрГУ. – Свердловск. – 1990.
2. Shur V.Ya., Correlated nucleation and self-organized kinetics of ferroelectric domains, in "Nucleation Theory and Applications", WILEY-VCH. – 2005. – Ch.6. – P. 178-214.
3. Шур В.Я. и др., Кинетика доменной структуры при сверхбыстром переключении поляризации в германате свинца // Письма в ЖЭТФ. - 1991. - Т. 53. - С. 591-594.
4. Донцова Л.И., Тихомирова Н.А. и др., Аномальное переключение доменов в кристаллах триглицинсульфата. // Кристаллография. – 1983. – Т. 28 – Вып. 2. – С. 388-391.
5. Shur V.Ya. *et al.*, Nanoscale backswitched domain patterning in lithium niobate // Appl. Phys. Lett. – 2000. – V.76. – P. 143-145.

6. Korkishko Yu.N., Fedorov V.A. Ion exchange in single crystals for integrated optics and optoelectronics, Cambridge International Science Publishing. – 1999 – P. 516.
7. De Micheli M.P., Fabrication and characterization of proton exchanged waveguides in periodically poled congruent lithium niobate // *Ferroelectrics*. – 2006. – V. 340. – P. 49-62.
8. Shur V.Ya. *et al.*, Self-Organization in LiNbO₃ and LiTaO₃: Formation of Micro- and Nano-Scale Domain Patterns // *Ferroelectrics*. – 2004. – V. 304. – P. 111-116.
9. Zelenovskiy P.S. *et al.*, Raman visualization of micro- and nanoscale domain structures in lithium niobate // *Appl. Phys. A*. – 2010. – V. 99. – P. 741-744.
10. Shur V.Ya. *et al.*, Investigation of the Nanodomain Structure Formation by Piezoelectric Force Microscopy and Raman Confocal Microscopy in LiNbO₃ and LiTaO₃ Crystals // *J. Appl. Phys.* – 2011. – V. 110. – N. 5. – P. 052013.
11. Шур В.Я. и др., Движение плоской доменной стенки в сегнетоэлектрике-сегнетоэластике молибдате гадолиния // *ФТТ*. – 1999. – Т. 41. – Вып. 1. – С. 126-129.
12. Федер Е., Фракталы, М.: Мир – 1990. – С. 181.
13. Shur V.Ya., Domain Nanotechnology in Lithium Niobate and Lithium Tantalate Crystals // *Ferroelectrics*. – 2010. – V. 399. – P. 97-106.
14. Lobov A.I. *et al.*, Discrete Switching by Growth of Nano-Scale Domain Rays Under Highly-Nonequilibrium Conditions in Lithium Niobate Single Crystals // *Ferroelectrics*. – 2008. – V. 373. – P. 99-108.
15. Колмогоров А.Н., К статистической теории кристаллизации металлов // *Известия АН СССР, Серия Математика*, – 1937. – Т. 3. – С. 355-359.
16. Shur V.Ya. *et al.*, Kinetics of phase transformations in real finite systems: Application to switching in ferroelectrics // *J. Appl. Phys.* – 1998. – V. 84. – N. 1. – P. 445-451.
17. Shur V.Ya. *et al.*, Transient current during switching in increasing electric field as a basis for a new testing method // *Int. Ferroelectrics*. – 1995. – V. 10. – P. 223-230.
18. Nikolaeva E.V. *et al.*, Formation of Nanoscale Domain Structures and Abnormal Switching Kinetics in Lithium Niobate With Surface Layer Modified by Implantation of Copper Ions // *Ferroelectrics*. – 2008. – V. 374. – P. 73-77.
19. Shur V.Ya. *et al.*, Formation of Self-Similar Surface Nano-Domain Structures in Lithium Niobate Under Highly Nonequilibrium Conditions // *Ferroelectrics*. – 2006. – V. 341. – P. 85-93.
20. Shur V.Ya. *et al.*, Formation and evolution of charged domain walls in congruent lithium niobate // *Applied Physics Letters*. – 2000. – V. 77. – N. 22. P. 3636-3638.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в ведущих рецензируемых научных журналах:

1. Shur V.Ya., Kuznetsov D.K., Lobov A.I., Nikolaeva E.V., **Dolbilov M.A.**, Orlov A.N., Osipov V.V., Formation of Self-similar Surface Nano-domain Structures in Lithium Niobate under Highly Nonequilibrium Conditions // *Ferroelectrics*. – 2006. – V. 341. – P. 85-93.
2. Lobov A.I., Shur V.Ya., Baturin I.S., Shishkin E.I., Kuznetsov D.K., Shur A.G., **Dolbilov M.A.**, Gallo K., Field Induced Evolution of Regular and Random 2D Domain Structures and Shape of Isolated Domains in LiNbO₃ and LiTaO₃ // *Ferroelectrics* – 2006. – V. 341. – P. 109-116.
3. Shur V.Ya., Rumyantsev E.L., Shur A.G., Lobov A.I., Kuznetsov D.K., Shishkin E.I., Nikolaeva E.V., **Dolbilov M.A.**, Zelenovskiy P.S., Gallo K., De Micheli M.P., Nanoscale Domain Effects in Ferroelectrics. Formation and Evolution of Self-assembled Structures in LiNbO₃ and LiTaO₃ // *Ferroelectrics* – 2007. – V. 354. – P. 145-157.
4. Baturin I.S., Akhmatkhanov A.R., Shur V.Ya., Nebogatikov M.S., **Dolbilov M.A.**, Rodina E.A., Characterization of Bulk Screening in Single Crystals of Lithium Niobate and Lithium Tantalate Family // *Ferroelectrics* – 2008. – V. 374. – P. 145-157.
5. **Dolbilov M.A.**, Shur V.Ya., Shishkin E.I., Sarmanova M.F., Nikolaeva E.V., Tascu S., Baldi P., De Micheli M.P., Influence of Surface Layers Modified by Proton Exchange on Domain Kinetics of Lithium Niobate // *Ferroelectrics* – 2008. – V. 374. – P. 158-163.

6. E.V. Nikolaeva, V.Ya. Shur, **M.A. Dolbilov**, E.I. Shishkin, D.K. Kuznetsov, M.F. Sarmanova, O.A. Plaksin, and N.V. Gavrilov, Formation of Nanoscale Domain Structures and Abnormal Switching Kinetics in Lithium Niobate with Surface Layer Modified by Implantation of Copper Ions // *Ferroelectrics*. – 2008. - V. 374. - P. 217-221.
7. Ахматханов А.Р., Шур В.Я., Батулин И.С., Небогатиков М.С., **Долбилов М.А.**, Родина Е.А., Комплексное исследование процессов объемного экранирования в монокристаллах семейства ниобата лития и танталата лития // *ФТТ* – 2010. – Т.52, Вып.10. – С. 2004-2010.
8. Shur V.Ya., Shishkin E.I., Nikolaeva E.V., Nebogatikov M.S., Alikin D.O., Zelenovskiy P.S., Sarmanova M.F., **Dolbilov M.A.**, Study of Nanoscale Domain Structure Formation Using Raman Confocal Microscopy // *Ferroelectrics* – 2010. – V. 398 – P. 91-97.
9. **Dolbilov M.A.**, Shishkin E.I., Shur V.Ya., Tascu S., Baldi P., De Micheli M.P., Abnormal Domain Growth in Lithium Niobate with Surface Layer Modified by Proton Exchange // *Ferroelectrics* – 2010. – V. 398 – P. 108-114.
10. Shishkin E.I., Nikolaeva E.V., Shur V.Ya., Sarmanova M.F., **Dolbilov M.A.**, Nebogatikov M.S., Alikin D.O., Plaksin O.A., Gavrilov N.V., Abnormal Domain Evolution in Lithium Niobate with Surface Layer Modified by Cu Ion Implantation. // *Ferroelectrics*. – 2010. – V. 399. – P. 49-57.

Подписано в печать 14 ноября 2011 г. Формат 60×84/16
Бумага офсетная. Усл. печ.л. 1,5. Тираж 100 экз.
Отпечатано на принтере в лаборатории сегнетоэлектриков
НИИ ФПМ Института естественных наук УрФУ
620000, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 48а, к.209